

④ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑦ 公開 昭和61年(1986)10月24日

C 09 D 3/81  
3/82

6516-4J  
6516-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全1頁)

⑧ 発明の名称 熱交換器被覆用組成物

⑨ 特 願 昭60-81937

⑩ 出 願 昭60(1985)4月17日

⑪ 発 明 者	小 間	八 郎	東大阪市高井田本通3丁目22番地	松下冷機株式会社内
⑪ 発 明 者	飯 田	慶 三	東大阪市高井田本通3丁目22番地	松下冷機株式会社内
⑪ 発 明 者	菅	宏 明	東大阪市高井田本通3丁目22番地	松下冷機株式会社内
⑪ 発 明 者	米 田	浩	東大阪市高井田本通3丁目22番地	松下冷機株式会社内
⑪ 発 明 者	野 末	純	寝屋川市池田中町19番17号	日本ペイント株式会社内
⑪ 発 明 者	森 田	健 司	寝屋川市池田中町19番17号	日本ペイント株式会社内
⑪ 発 明 者	小 西	萌 一	寝屋川市池田中町19番17号	日本ペイント株式会社内
⑪ 発 明 者	石 倉	慎 一	寝屋川市池田中町19番17号	日本ペイント株式会社内
⑫ 出 願 人	松下冷機株式会社		東大阪市高井田本通3丁目22番地	
⑫ 出 願 人	日本ペイント株式会社		大阪市大淀区大淀北2丁目1番2号	
⑬ 代 理 人	弁理士 伊藤 武雄			

明 細 書

1. 発明の名称 熱交換器被覆用組成物

2. 特許請求の範囲

(a) 水性熱硬化型アクリル/アミノプラスト樹脂および/または水性エマルジョンシリコン樹脂と、

(b) 両性イオン基を有する樹脂粒子、および

(c) アルカリ金属塩を、

固形分重量比で、(a):(b):(c) = (60~95):(3~40):(1~20)の割合で含むことを、特徴とする熱交換器被覆用組成物。

3. 発明の詳細な説明

技 術 分 野

本発明は、空気調和機の熱交換器における伝熱面に塗布される塗料組成物に関し、更に詳しくは、伝熱面表面に水分の凝縮、または着霜を生じる熱交換器に対し、熱交換特性を、向上させる被覆を形成するための塗料組成物であり、伝熱面に水分が凝縮する条件下では、伝熱面の濡れ性が良く、かつその持続性があり、伝熱面表面における、霜

の成長を抑制することを特徴とする。

従 来 技 術

近年、空気調和機における空気熱源ヒートポンプ式空気調和機（以下単にヒートポンプと呼ぶ）の占める割合は急増してきており、家庭用ルームエアコン、業務用エアコン等については、半数以上を占めている。また、これらヒートポンプに用いられる熱交換器の大部分は、アルミフィンとこれらに直交する冷媒管から構成される、フィンチューブ型熱交換器である。

一方、冷房時には、室内側熱交換器のフィン表面に水分の凝縮が起こるが、フィン表面が、親水性であると、となり合うフィン表面間に水滴として付着、あるいは、フィン表面間ブリッジしてしまう。このため、熱交換器の通風抵抗を増加させ、熱交換器通風量の低下をまねき、ひいては冷房能力の低下の原因となる。

一方、暖房時には室外側熱交換器において、前述した冷房時、室内側熱交換器と同様な現象が起こる。また暖房時には、外気温度によって

は、室外側熱交換器に着霜が起こる。熱交換器に着霜した場合は、通風抵抗が増加し、通風風量の低下をまねき、暖房能力低下の原因となることは、水分の蒸発がおこる場合と同じであるが、着霜の場合、熱交換器はどんどん目詰まっていくため通風風量の低下は、一定レベルでとどまることがなく、時間とともにしだいに低下していく。このため、一般的にはある判定じょうけんにより、室外側熱交換器を除霜している。この除霜方法としては、ホットガスデフロストが一般的であるが、この間は暖房運転は一時停止する。このため、室内風量が低下し、不快感を与える結果となる。

また、除霜時、フィン表面が親水面であると霜が融解した水分はとなり合うフィン間で水滴となったり、ブリッジした状態で熱交換器に残ってしまう。このため、暖房運転を再開した直初期風量の低下をまねく。さらに残留水分がフィン間で凍ってしまい、これを橋として着霜が促進され熱交換器の目詰まりを早める結果となり、暖房能力の低下はさらに激しくなる。このため除霜頻度が

号があげられるが、この技術に於ても着霜防止は何ら考慮されていない。

他方、着霜防止に対する手段としては特公開58-16138号に融点降下物質を圧入容器中により定期的に噴出することが提案されているが、これは主として冷蔵庫内の着霜防止手段であり、フィン数の多いヒートポンプの室外側熱交換器では均一な噴霧は困難で、又圧入容器を備えることは装置が大型となり好ましくない。又別手段としてフィン表面に疎水化皮膜を形成する方法が特開昭54-139159号に示されているが、着霜抑制の可能性はあっても除霜時の水滴ブリッジ発生の問題があり望ましくない。

このように従来水滴性、持続性の問題と、着霜抑制を同時に解決する技術は見出されておらず、市場においてその有効な手段の開発が切望されていた。他方、塗装ラインにおける火災防止や作業員の健康面、あるいは省資源の点から、かかる塗装組成物が水性処置剤であることが市場ニーズに応えるものであることは明らかである。

多くなり、不快感を増すとともに運転効率も著しく低下する。

このように従来のヒートポンプにあってはアルミフィン表面を親水性にせぬと種々の問題が発生するため、フィン表面の親水化のための処置方法がいくつか提案されてきた。例えば、特開昭50-38845号ではフィン表面に多孔質の無機質皮膜を形成せしめる方法が、また特開昭54-148034号には有機質皮膜を付着させ、その表面のみを加水分解して水濡潤性を得る方法や、フィンの形状を特異化して水切り性や水濡れ性を改善する方法が提案されている。しかしながら、これらの方法はいずれも水濡れ性を改善し、フィン間のブリッジをなくし、通風抵抗の増大を抑制することによる熱交換特性の維持を主目的とするもので、着霜防止には全く無力である。

また界面活性剤を利用し、水濡れ性を改善する技術において、界面活性剤の析け出しによる持続性低下に対しては、界面活性剤と高級脂肪酸よりなる皮膜形成を教示した特開昭58-16192

#### 発明が解決しようとする問題点

如上に鑑み、水性被覆用組成物であって、熱交換器アルミフィンに適用した場合水滴性、持続性に優れ、且つ着霜抑制に有効なものを提供することが本発明の目的である。

#### 問題点を解決するための手段

本発明者らの一連の研究により先づフィン表面の皮膜形成において、皮膜表面層に親水基、例えばヒドロキシル基カルボキシル基、アミノ基、スルホン基、リン酸基などをもたせることによりかなりの程度まで水滴性を付与しうること、フィン表面層に両性イオン基存在せしめるとその両性により通常の親水基より遙かに大巾な水滴性の改善がみられることが見出された。しかしながら両性イオン基が低分子である場合には水滴解性がで、時間の経過にともない膜表面から析出し、持続性が保持できず、他方両性イオン基を有するポリマーを高分子あるいは疎水化した場合には水滴性、水分散性が悪くなりすぎ水の中で凝集や沈殿を生じ、問題があった。そこで本発明者らは

両性イオン基を、かかる基を有する樹脂粒子の形で導入することにより、水中での安定性を保持し、しかも水による腐蝕を防ぎ、水ぬれ性と持続性の大巾な改善を得ることに成功した。

さらにまた、着霜に関してはその発生、生長メカニズムについて研究を進め、まずフィン表面が露点以下の時に水滴が凝結し、その後で水滴もしくは水皮膜（水ぬれ性の良い時）が凍り所謂氷晶化がおこり、その上に霜核が発生し、次で空気中の水分が昇華現象により霜核に付着してゆき、霜が形成生長してゆくことを確認した。室外側、熱交換器のアルミフィン上の霜の高さを低くすることができると、暖房運転を長時間続けることができ望ましいことは明らかである。本発明者らは、被覆組成物にアルカリ金属塩を含有せしめると、この霜の成長が抑制され、霜の高さを低くおさえることができるとの驚くべき事実を見出した。かかる知見に基づき、なされた本発明に於ては熱交換器アルミフィンに適用した場合、水ぬれ性、持続性と共に着霜抑制に有効な被覆を与えること

いることができない。アクリル樹脂としては、アクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステルと、場合によりこれと共重合しうる他エチレン性不飽和単量体と、架橋性官能基を有する単量体を常法により共重合せしめて得られる樹脂が最も望ましい。適当な（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては例えば（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシル等があげられる。また他のエチレン性不飽和単量体の例としては、酢酸ビニル、アクリロニトリル、スチレン、ビニルトルエン等があげられる。本発明で用いられるモノマーは前記これらに限定されるものではなく通常アクリル樹脂用モノマーとして知られるものが好都合に使用せられる。架橋性官能基を有する単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシプロピル、N－（ブトキシメチル）－（メタ）アクリルアミド、

のできる下記組成の被覆組成物が提供せられる。即ち本発明の被覆組成物は、

(a) 水性熱硬化型アクリル／アミノプラスト変更樹脂および／または水性エマルジョンシリコン樹脂と、

(b) 両性イオン基を有する樹脂粒子、および

(c) アルカリ金属塩を、

固形分量比で (a) : (b) : (c) = (60 ~ 95) : (3 ~ 40) : (1 ~ 20) の割合で含むものである。

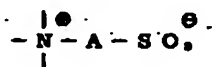
本発明組成物の第一成分として用いられる水性樹脂は熱硬化型アクリル／アミノプラスト変更樹脂および／または水性エマルジョンシリコン樹脂である。尚、本発明に於て使用せる水性樹脂なる語は水性、水分散型ならびにエマルジョン型樹脂を広く包含するものである。これら樹脂は耐蝕せい、耐水性、耐食性、耐汚染性に優れているため室内側、室外側いづれの面に於ても熱交換器に適用するのに最適である。ちなみにアルキド樹脂、エポキシ樹脂等では耐蝕性が不十分で室外側に用

グリンジル（メタ）アクリレート等があげられる。また共重合体と架橋剤との間の架橋反応で鎖断となりうる単量体をアクリル重合体中に組みこむことができ、例えばアクリル酸やメタクリル酸が通常使用せられるが、スルホン基含有単量体、例えば、２－スルホエチルメタクリレート、酸性マレイン酸ブチルなどにより酸基を導入することもできる。アクリル樹脂の製法としては公知の溶液重合、塊重合からの水溶化あるいは水分散化手続を用いることができ、また乳化重合などによることもできる。

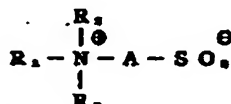
本発明に於て、アクリル樹脂と架橋しうる水性アミノプラスト樹脂、即ち尿素、チオ尿素、メラミン、ベンゾグアナミンや該重合物の低級アルキルエーテルなどがあげられる。架橋剤の配合量としてはアクリル樹脂／アミノプラスト樹脂が固形分量比で 9 / 1 ~ 5 / 5、好ましくは 8 / 2 ~ 6 / 4 になる如く使用せられるのが好適である。

本発明で用いられる水性エマルジョンシリコン樹脂は各種市販品から適宜選択せられる。

次に本発明の被覆組成物に於て、第2成分として用いられる両性イオン基を有する樹脂粒子は両性イオン基を有し、系内で粒子として存在しうる限り、任意の樹脂が用いられるが、特に該両性イオン基として下記式



で表されるアミノスルホン酸型の両性イオン基を有するものが望ましい。かかる樹脂粒子としては、式



(式中 $R_1$ は少なくとも1つのヒドロキシル基を有し、分子中に $-O-$ もしくは $-COO-$ を含むこともある $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、 $R_2$ および $R_3$ は相互に同一もしくは異なって水素原子、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、少なくとも1つのヒドロキシル基および/またはスルホン酸基を有するアルキル基または環状基、 $A$ は $C_1 \sim C_6$ のアルキレンまた

はフェニレン基)

で表されるヒドロキシル基含有アミノスルホン酸両性イオン化合物(以下単に両性イオン化合物と称す)を含むポリエステルを乳化剤として用いエマルジョン重合により得られるアクリル系のポリマー粒子が製造上ならびに効果上特に好適である。

上記乳化剤は前記式で示される両性イオン化合物を用い、通常のポリエステル樹脂形成成分から常法に従い製造せられる。なお該ポリエステル樹脂の形成成分およびそれらの使用量は下記の通りである。

オイルフリー系:

両性イオン化合物 0.05~50重量%、好ましくは0.5~30重量%、多価基酸化合物 2~90重量%、必要に応じて多価アルコール 0~90重量%、および/またはオキシラン化合物 0~90重量%。

アルキド系:

両性イオン化合物 0.05~30重量%、好ましくは0.1~20重量%、多価基酸化合物 2~

90重量%、多価アルコール 2~90重量%、脂肪酸および/または油 1~80重量%

上記両性イオン化合物としては例えば、 $N$ -(2-ヒドロキシエチル)アミノメタンスルホン酸、 $N$ -(2-ヒドロキシ-1-メチルエチル)アミノメタンスルホン酸、 $N$ -(2-ヒドロキシプロピル)アミノメタンスルホン酸、 $N$ -(3-ヒドロキシプロピル)アミノメタンスルホン酸、 $N$ -(2-プロピル-2-ヒドロキシエチル)アミノメタンスルホン酸、 $N$ -(2-メチル-2-エチル-2-ヒドロキシエチル)アミノメタンスルホン酸、 $N$ -(1, 2-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)アミノメタンスルホン酸、 $N$ -(1-メチル-5, 5-ジメチル-5-ヒドロキシペンチル)アミノメタンスルホン酸、 $N$ -(1, 2-ジイソプロピル-2-ヒドロキシエチル)アミノメタンスルホン酸、 $N$ -(2, 3-ジヒドロキシプロピル)アミノメタンスルホン酸、 $N$ -(1-ヒドロキシメチル-2-ヒドロキシエチル)アミノメタンスルホン酸、 $N$ -(1-ヒドロキシメチル-2-メチル-2-ヒドロキシエチル)アミノメタンスルホン酸、 $N$

-(1-ヒドロキシメチル-3-ヒドロキシプロピル)アミノメタンスルホン酸、 $N$ -(1-( $\gamma$ -ヒドロキシプロピル)-2-ヒドロキシエチル)アミノメタンスルホン酸、 $N$ -(1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル)アミノメタンスルホン酸、 $N$ -(2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)-3-ヒドロキシプロピル)アミノメタンスルホン酸、およびそれらの $N$ -アルキルならびに $N$ ,  $N$ -ジアルキル置換体;

$N$ ,  $N$ -ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノメタンスルホン酸、 $N$ -(2-ヒドロキシエチル)- $N$ -(2-ヒドロキシプロピル)アミノメタンスルホン酸、 $N$ ,  $N$ -ビス(2-ヒドロキシプロピル)アミノメタンスルホン酸、 $N$ ,  $N$ -ビス(4-ヒドロキシブチル)アミノメタンスルホン酸、 $N$ -(2-ヒドロキシエチル)- $N$ -(1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル)アミノメタンスルホン酸、 $N$ -(3-ヒドロキシプロピル)- $N$ -(1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル)アミノメタンスルホン酸、 $N$ ,  $N$ -ビス(2, 3-ジヒドロ

キシプロピル)アミノメタンスルホン酸、N、N-ビス-(1-ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル)アミノメタンスルホン酸、N、N-ビス(1, 1-(ビスヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル)アミノメタンスルホン酸およびそれらのN-アルキル置換体；

N-(2-ヒドロキシエチル)アミノエタンスルホン酸、N-(2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)-3-ヒドロキシプロピル)アミノエタンスルホン酸、およびそれらのN-アルキルもしくはN、N-ジアルキル置換体；N、N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノエタンスルホン酸、N-(2-ヒドロキシエチル)-N-(2-ヒドロキシプロピル)アミノエタンスルホン酸、N、N-ビス(2-ヒドロキシプロピル)アミノエタンスルホン酸、N、N-ビス(4-ヒドロキシブチル)アミノエタンスルホン酸、N-(2-ヒドロキシエチル)-N-(1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル)アミノエタンスルホン酸、N-(3-ヒドロキシプロピル)-N-(1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシ

エチル)アミノエタンスルホン酸、N、N-ビス(2, 3-ジヒドロキシプロピル)アミノエタンスルホン酸、N、N-ビス-(1-(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル)アミノエタンスルホン酸、N、N-ビス-(1, 1-(ビスヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル)アミノエタンスルホン酸ならびにそれらのN-アルキル置換体；3-(N-(2-ヒドロキシエチル))アミノプロパンスルホン酸、3-(N-(2-ヒドロキシ-1-メチルエチル))アミノプロパンスルホン酸(1)、3-(N-(2-ヒドロキシプロピル))アミノプロパンスルホン酸(1)、3-(N-(3-ヒドロキシプロピル))アミノプロパンスルホン酸(1)、3-(N-(2-プロピル-2-ヒドロキシエチル))アミノプロパンスルホン酸(1)、3-(N-(2-メチル-2-エチル-2-ヒドロキシエチル))アミノプロパンスルホン酸(1)、3-(N-(1, 2-ジメチル-2-ヒドロキシエチル))アミノプロパンスルホン酸(1)、3-(N-(1, 1, 2, 2-テトラメチル-2-ヒドロキシエチル))アミノプロパンスルホン

酸-(1)、3-(N-(1-メチル-5, 5-ジメチル-5-ヒドロキシペンチル))アミノプロパンスルホン酸-(1)、3-(N-(1, 2-ジイソプロピル-2-ヒドロキシエチル))アミノプロパンスルホン酸-(1)、3-(N-(2, 3-ジヒドロキシプロピル))アミノプロパンスルホン酸-(1)、3-(N-(1-ヒドロキシメチル-2-ヒドロキシエチル))アミノプロパンスルホン酸-(1)、3-(N-(1-ヒドロキシメチル-2-メチル-2-メチル-2-ヒドロキシエチル))アミノプロパンスルホン酸-(1)、3-(N-(1-ヒドロキシメチル-3-ヒドロキシプロピル))アミノプロパンスルホン酸-(1)、3-(N-(1-(1-ヒドロキシプロピル)-2-ヒドロキシエチル))アミノプロパンスルホン酸、3-(N-(1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル))アミノプロパンスルホン酸-(1)、3-(N-(2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)-3-ヒドロキシプロピル))アミノプロパンスルホン酸-(1)およびそれらのN-アルキルもしくはN、N-ジアルキル置換体；3-(N、N-ビス(2-ヒドロキシ

エチル))アミノプロパンスルホン酸-(1)、3-(N-(2-ヒドロキシエチル)-N-(2-ヒドロキシプロピル))アミノプロパンスルホン酸-(1)、3-(N、N-ビス(2-ヒドロキシプロピル))アミノプロパンスルホン酸-(1)、3-(N、N-ビス(4-ヒドロキシブチル))アミノプロパンスルホン酸-(1)、3-(N-(2-ヒドロキシエチル)-N-(1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル))アミノプロパンスルホン酸-(1)、3-(N-(3-ヒドロキシプロピル)-N-1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル))アミノプロパンスルホン酸-(1)、3-(N、N-ビス(2, 3-ジヒドロキシプロピル))アミノプロパンスルホン酸-(1)、3-(N、N-ビス(1-(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル))アミノプロパンスルホン酸-(1)、3-(N、N-ビス(1, 1-(ビスヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル))アミノプロパンスルホン酸-(1)、およびこれらのN-アルキル置換体；5-(N-(2-ヒドロキシエチル))アミノペンタンスルホン酸-(1)

とそのN-アルキルならびにN、N-ジアルキル置換体；5-(N、N-ビス-(2-ヒドロキシエチル))アミノペンタンスルホン酸-(1)とそのN-アルキル置換体(5-(N-メチル-N、N-ビス-2-ヒドロキシエチル))アンモニオペンタンスルホン酸-(1)ベタイン、5-(N-エチル-N、N-ビス(2-ヒドロキシエチル))アンモニオペンタンスルホン酸-(1)ベタイン、5-(N-ブチル-N、N-ビス(2-ヒドロキシエチル))アンモニオペンタンスルホン酸-(1)ベタイン、5-(N-ドデシル-N、N-ビス(2-ヒドロキシエチル))アンモニオペンタンスルホン酸-(1)ベタイン、5-(N-ステアリル-N、N-ビス(2-ヒドロキシエチル))アンモニオペンタンスルホン酸-(1)ベタインなど)；5-(N、N、N-トリス-(2-ヒドロキシエチル))アンモニオペンタンスルホン酸-(1)ベタイン、N-(2-ヒドロキシエチル)イミノジエタンスルホン酸、N-(2-ヒドロキシプロピル)イミノジエタンスルホン酸、N-(2、3-ジヒドロキシプロピル)イミノジエタンスルホン酸、N-(1、1-ビス

(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル)イミノジエタンスルホン酸、N-(2-ヒドロキシエチル)イミノエタンスルホン酸プロパンスルホン酸、N-(2-ヒドロキシプロピル)イミノエタンスルホン酸プロパンスルホン酸、N-(2、3-ジヒドロキシプロピル)イミノエタンスルホン酸プロパンスルホン酸、N-(1、1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル)イミノエタンスルホン酸プロパンスルホン酸、N-(2-ヒドロキシエチル)オルタニル酸、N-(2-ヒドロキシエチル)メタニル酸、N-(2-ヒドロキシエチル)スルファニル酸、N、N-ビス-(2-ヒドロキシエチル)オルタニル酸、N、N-ビス-(2-ヒドロキシエチル)メタニル酸、N、N-ビス-(2-ヒドロキシエチル)スルファニル酸などがあげられ、これらの1種又は2種以上を使用に供する。これらはそのままの形あるいは塩基性物質(例えばアンモニア、アミン、アルカリ金属)との塩として用いられる。

多量基酸化合物としては例えばアジピン酸、アゼラライ酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、

ドデシルジカルボン酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、無水コハク酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水ハイミック酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、テトラブROM無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水ヘット酸、などが、また多価アルコールとしては例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1、3-ブチレングリコール、1、6-ヘキサングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリエチレングリコール、水素化ビスフェノール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリットなどがあげられ、それぞれ1種または2種以上の組合せで用いられる。

またオキシラン化合物としては例えばフェニルグリシジルエーテル、メチルグリシジルエーテル、n-ブチルグリシジルエーテル、パーサティック酸グリシジルエステルなどが、さらに脂肪酸としては例えば大豆油脂肪酸、アマニ油脂肪酸、サフラワー油脂肪酸、トール油脂肪酸、ヤシ油脂肪酸、

無水ヒマシ油脂肪酸、ヤリ油脂肪酸、合成脂肪酸などが、また油としては例えばヒマシ油、ヤシ油、アマニ油、パーム油、サフラワー油、大豆油、ヤリ油、無水ヒマシ油などがあげられ、それぞれ1種または2種以上が使用に供せられる。

本発明で使用せられる乳化剤は上述の如くして得られるポリエステル樹脂で構成され、特にその酸価が30~150、好ましくは40~150であり、数平均分子量(以下 $\bar{M}_n$ で表す)が500~5000、好ましくは700~3000の範囲内に設定されておればよい。このように分子量と親水性官能基のバランスを調整することにより、乳化剤としての信頼性、乳化、分散性などの密着性が向上する。またポリエステル樹脂はその酸価のうち酸価で少なくとも20以上がアンモニア、アミンまたはアルカリ金属で中和された状態で使用してもよい。かかる中和状態により、水に対する溶解性が向上する。

本発明に係るアクリル樹脂エマルジョンポリマー粒子は、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和単量体を重合開始剤の存

在下、水性媒体中で乳化重合するに当たり、乳化剤として上記ポリエステル樹脂を使用することにより容易に製造せられる。上記の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和単量体としてはアクリル/アミノプラスト樹脂の項で述べられた任意のものが使用せられる。さらにこのポリマー粒子は場合により架橋されていてよく、その場合には架橋性共重合単量体として、分子内に2個以上のラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する単量体を用いるとか、あるいはまた相互に反応しうる基をそれぞれが担持する2種のエチレン性不飽和基を有する単量体を組合わせて用いることができる。

前者の例としては、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコ

リアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメチレート、ジアリルシアヌレート、ジアリルフタレートおよびジビニルベンゼンがあげられ、また後者の例としてはグリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート等のグリシジル基含有エチレン性不飽和単量体と、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などのカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体；2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、アリルアルコール、メタアリルアルコールなどのヒドロキシル基含有エチレン性不飽和単量体と、ビニルイソシアナート、イソプロペニルイソシアナートなどイソシアナート基を有するエチレン性不飽和単量体などがあげられる。

重合に際しては、通常の乳化重合開始剤、例えば過硫酸カリウム、過酸化水素等、レドックス系開始剤、アゾビスシアノ吉草酸などのアゾ系開始

剤ジアクリレート、1,8-ヘキサジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、グリセロールジメタクリレート、グリセロールジアクリレート、グリセロールアリロキシジメタクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタングジアクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタントリアクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタングジメタクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタントリメタクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルプロパングジアクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルプロパントリアクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルプロパングジメタクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルプロパントリメタクリレート、トリアリルシアヌレート、ト

剤などが $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和単量体に対し、0.05~5%、好ましくは0.1~4%程度使用され、さらに所望により過酸化ベンゾイル、 $t$ -ブチルパーオキシドなどの有機過酸化物、アゾ化合物その他通常の連鎖移動剤を用いることができる。

乳化重合方法としては、乳化剤として上記ポリエステル樹脂を用いる以外は通常の条件および手法により実施されてよく、例えば0~100℃で5分~72時間の条件でバッチ式あるいは全部もしくは一部減圧式で行えばよい。ポリエステル樹脂乳化剤の使用量は通常 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和単量体100部に対し0.5~200部、好ましくは1.0~100部の範囲で選定すればよい。0.5部未満では合成中に多量のブツが生成する傾向があり、また200部をこえても特に問題はないが、大量にすぎるとアクリル樹脂エマルジョンポリマー粒子としての意味がなくなる。本発明のポリマー粒子はこのような乳化重合法によらずとも、例えば $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和単量体を常法により溶液重合或いは塊状重合で作製、これを前記ポリエステル

樹脂の存在下で水性媒体中に乳化分散させて作ることもできる。

かかるポリマー粒子は単独して使用することもあるいはエマルジョンの形で使用することもできる。しかしながら本発明にあっては該両性イオン含有ポリマー粒子は組成物中、固形分換算で3〜40重量%含まれることが必要である。というのは3%未満では水ぬれ性が不良となり、また40%をこえると耐水性能が悪くなり、共に本発明目的に好ましくないからである。

本発明の組成物においては第3成分としてアルカリ金属塩が用いられる。該成分としては各種のアルカリ金属塩が使用可能であるが、着霜抑止持続性の為にはあまり水溶解度の高いものは好ましくなく、20℃での水溶解度が5重量%以下のものが特に良好な結果を与え、かかる意味においてアルカリ金属塩中リチウムの硫酸塩や炭酸塩が好適に使用せられる。

アルカリ金属塩の配合量は全組成物に対し1〜20重量%の範囲内で選定され、1重量%未満で

は着霜抑制効果が発揮されず、他方20%をこえると、塗膜がもろくなり実用性に欠けることが見出されている。

本発明の組成物にはまた必要に応じ、顔料、体質顔料、染料、界面活性剤、その他の塗料添加剤を加えることができる。また塗料の製造にあたっては通常の分散方法であるスチールボールミル、サンドグラインドミル、ディスパー攪拌等の手法を用いることができる。

本発明の組成物は熱交換器アルミフィンに対し常法で、例えば通常のコーティング手段で適用され、乾膜焼付け処理された場合、良好な水ぬれ性と持続性を有するだけでなく、優れた着霜抑制効果のある塗膜を与え、熱交換器アルミフィンの水垢ブリッジ形成、水結、着霜が有効に抑制され、通常の屋内、外熱交換器の熱効率を良好に保持せしめる上で極めて有用な発明をなすものである。

以下実施例により本発明を説明する。特にことわりなき限り、部ならびに%は全て重量による。

#### 製造例 1 (水性アクリル樹脂)

攪拌機、温度制御装置、還流冷却器を備えた反応容器にブチルセロソルブ50部、ブチルカルビトール10部を仕込んだ。次に下記組成の溶液

メタクリル酸	10 部
メタクリル酸メチル	31
エチルアクリレート	44
2-ヒドロキシエチルアクリレート	15
3-アゾビスイソブチロニトリル	1.5

の内20部を加え、攪拌しながら加熱し、温度を1時間にわたり徐々に130℃迄上昇させた。次に130℃で上記混合物の残り81.5部を3時間で滴下し、さらにアゾビスイソブチロニトリル0.3部、キシロール3部、ブチルセロソルブ2部からなる溶液を30分を要して滴下した。反応溶液をさらに130℃で2時間攪拌し、樹脂への転化率を上昇させたのち、反応を終了させた。

80℃でまで冷却し、攪拌下にジメチルエタノールアミン10部を1時間を要して滴下し、さらに脱イオン水75部を1時間で加え、水性化して樹脂

液の合成を完了した。水性樹脂固形分は40%であった。

#### 製造例 2 (乳化剤の製造)

攪拌機、窒素導入管、温度制御装置、コンデンサー、デカンターを備えた28コルベンにヒドロキシエチルタウリン191部、エチレングリコール140部、トリエチレングリコール170部、アジピン酸331部、加水フタル酸168部およびキシレン40部を仕込み昇温する。反応により生成する水をキシレンと共に蒸溜液させ除去する。還流開始より約2時間かけて温度を190℃にしカルボン酸相当の酸価が10以下になるまで攪拌と風水を継続して反応を終了した。得られるポリエステル樹脂は酸価79、水酸基価79、MEV708であった。

#### 製造例 3 (乳化剤の製造)

攪拌機、窒素導入管、温度制御装置、コンデンサー、デカンターを備えた28コルベンに風水と



マシ油85部とヤシ油83部とトリメチロールプロパン53部を仕込み、窒素雰囲気下で温度を240℃に上げて30分間攪拌したところメタノールトランスが無量大となった。内容物の温度を150℃に下げ、攪拌をためて無水フタル酸725部とエチレングリコール343部とトリメチロールプロパン43部とN,N-ビス-(2-ヒドロキシエチル)アミノエタンスルホン酸375部とキシレン45部を仕込んだ。再び攪拌を開始し、温度を徐々に上げながら生成する水をキシレンと共沸蒸流させて除去した。約2時間かけて温度を240℃にし、さらに同一温度でカルボン酸相当の酸価が8になるまで攪拌と風水を継続して反応を終了した。得られるポリエステル樹脂は粘度10、酸価66、水酸基価100、Mn800であった。

#### 製造例 4 (粒子I)

攪拌機、冷却器、温度制御装置を具備した18反応容器に風イオン水306部、製造例2で得た

ト10部を用いる以外は全て製造例4と同様にし、架橋した両性イオン基含有アクリルエマルション粒子を得た。不揮発分は43%であった。

#### 実施例 1

製造例1で得た水性アクリル樹脂 100部  
炭酸リチウム 5部  
を直径5mmのアルミナビーズと共に500mlステンレス製密封容器に入れ、レッドデビル型分散機で30分間分散させた。次いで硬化剤としてスミマールM-40w(住友化学社製メラミン樹脂不揮発分=80%)を15部加えたのち、製造例4で得られたエマルション22.2部を加え塗料調整を行なった。

この塗料をアルミ板(10cm×20cm×1mm)にバーコーターで塗布し、140℃で20分間焼付処理を行なって試験片を作り(塗膜厚10μ)水ぬれ性、持続性、着霜試験を行なった。結果は後述の第1表に示す如く、何れの試験に於ても極めて満足すべき結果を与えた。

ポリエステル樹脂30部およびジメチルエタノールアミン3部を仕込み(第1混合液)、攪拌下温度を80℃に保持しながら溶解し、これにアソビスシアノ吉草酸4.6部を風イオン水45部とジエタノールアミン4.3部に溶解したものを添加する。次いでメチルメタクリレート72部、n-ブチルアクリレート96部、スチレン72部および2-ヒドロキシエチルアクリレート30部からなる第2混合液を60分間を要して滴下する。滴下後、更にアソビスシアノ吉草酸1.5部を風イオン水15部とジエタノールアミン1.4に溶解したものを添加し、80℃で6.0分間攪拌を続けたところ、不揮発分45%の両性イオン基を持つアクリル樹脂エマルション粒子が得られた。

#### 製造例 5 (粒子II)

乳化剤として製造例2で得られた樹脂の代わりに製造例3で得られた樹脂を用い、またメチルメタクリレート72部の代わりにメチルメタクリレート62部とエチレングリコールジメタクリレー

#### 比較例 1~2

	比較例 1	比較例 2
製造例1のアクリル樹脂	100部	100部
スミマールM-40w	15	15
製造例4のエマルション	0	0
炭酸リチウム	0	5

上記組成で比較例1ではディスパー攪拌により、また比較例2では実施例1と同様手段により塗料を調整し、実施例1と同様試験片を作製しテストに供した。試験結果は第1表に示す如く、水ぬれ性、持続性共に悪く、また着霜の高さも大であった。

#### 実施例 2

トーレスリコン	100部
(トーレスリコン社製、オルガノポリシロキサンエマルジョン樹脂不揮発分40%)	
フッ化リチウム	2部
製造例5のエマルション	1.2部

組成物を実施例1のしゅうほうに準じて作り、実施例1と同様アルミ板に塗布し、140℃で30分間焼付けて試験片(膜厚5μ)を作り、テストに供した。第1表に示されるが如く水ぬれ性、持続性、着露抑制何れも極めて良好であった。

## 比較例3~4

	比較例3	比較例4
トーレスリコン	100部	100部
フッ化リチウム	0	0
製造例5のエマルジョン	0	12部

からなる組成物を、ディスパー攪拌により夾々作り、実施例2と同様試験片を作りテストに供した。第1表より明らかで如くシリコンのみでは水ぬれ性、持続性、着露抑制何れも不満足で、これに樹脂粒子エマルジョンを加えても、水ぬれ性、持続性の点では改善されても着露抑制の面では何ら改善の得られぬことが認められる。

## 試験方法:

水ぬれ性: 試験片に対し、ワイダー71(岩田塗料株式会社製)を用い純水を霧吹き状に1回吹きつけ、水滴の拡がり状態を観察した。

○—水ぬれ性良好

×—同不良

## 水ぬれ性の持続性:

試験片を20℃の純水に8時間浸漬し、引き上げて20℃で16時間風乾させることをサイクルとして、5サイクル後の水ぬれ性を上記水ぬれ性試験方法で判定した。

着露抑制効果の評価については添付図に示す装置にて、下記条件下で種々の試験片について実施した。

## 評価条件

空気温度 (DB)	20℃
空気湿度 (WB)	14.5℃
ダクト内平均風速	0.5m/s
供試品表面温度	-10℃

装置全体は、湿度と温度を制御できる恒温室内に設置されている。ダクト内平均風速は、ソズル差圧式風量計より得られた値より換算されるが、ファンの回転数を制御することにより所定の値となるようにしている。試験片の表面温度は、冷却板に通るブライン温度を制御することにより所定の値としている。

露高さの評価については、冷却板に対し垂直に移動しその距離を計ることのできる装置を考案し、適時露滴の高さを測定した。露高さは複数点の測定結果の平均値を採用した。

第1表

	実施例1	比較例1	比較例2	実施例2	比較例3	比較例4
樹脂系	アクリル/メタクリン	アクリル/メタクリン	アクリル/メタクリン	シリコン/エマルジョン	シリコン/エマルジョン	シリコン/エマルジョン
両性イオン表面活性剤	製造例4	—	—	製造例5	—	製造例5
アルカリ金属	炭酸リチウム	—	炭酸リチウム	フッ化リチウム	—	—
水ぬれ性	○	×	×	○	×	○
5サイクル後	○	×	×	○	×	○
露高さ (mm)	1.0	2.0	1.5	1.1	1.9	1.7
5サイクル後	1.1	2.1	1.6	1.3	2.0	1.8

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明効果の着露抑制の試験装置の概略図。

特許出願代理人  
弁理士 伊 藤 武 雄

第1図

